Prix Laroze 1888

# Contribution

# à l'Étude chimique des huiles essentielles de quelques Myrtacées

par
Laroze

M.r R. Voiry.

Le sujet a été [illegible] [illegible]
[illegible] [illegible] 1888

# Introduction.

Les huiles essentielles avaient depuis longtemps leur place marquée dans la thérapeutique; elles entrent dans un assez grand nombre de préparations officinales. Celles qui sont fournies par la famille des Myrtacées, après avoir été très employées, étaient, pour ainsi dire, tombées dans l'oubli.

Depuis peu de temps, on revient peu à peu à leur emploi; et l'un des corps qui s'y rencontre le plus abondamment semble devoir prendre dans le traitement de certaines affections une place intéressante.

Les travaux qui traitent des huiles essentielles en général sont en assez petit nombre; seules, quelques-unes sont assez bien connues; pour la grande majorité, on ne trouve que des données vagues qui sont loin d'être suffisantes pour se faire une idée de leur composition et de la complexité du mélange de corps qui les forment.

Les essences de myrtacées ne font pas exception à ce que je viens de dire, elles avaient été l'objet de quelques travaux, il est vrai, dont quelques-uns absolument défectueux, d'autres meilleurs, mais tous absolument incomplets.

Je dois cependant citer plus spécialement les travaux de Wright qui s'est occupé de l'essence de cajeput dans laquelle il n'a vu que le cajeputol, de Schmidl, qui sur la même question, a négligé aussi d'étudier tous les autres corps consti-

tuant l'essence. Gladstone surtout a publié des travaux sur ces sujets & ses expériences qui ne portent, du reste, comme celles des autres expérimentateurs, que sur le corps oxygéné, montrent que le cajeputol existe dans différentes espèces d'Eucalyptus & de melaleuca que je n'ai pas étudiées.

Tous ces auteurs n'ont examiné qu'un point de la question négligeant de l'étudier dans toute sa complexité.

Cette façon de procéder a de nombreux inconvénients : 1° l'étude qui en résulte est forcément incomplète, par définition même ; 2° elle présente un défaut encore plus grave ; en effet, quand on examine un mélange de deux corps ignorant l'existence & la nature de l'un deux, si le second contient encore des traces du premier, son analyse donnera des résultats mixtes qui ne correspondront pas du tout à la composition vraie du corps en question.

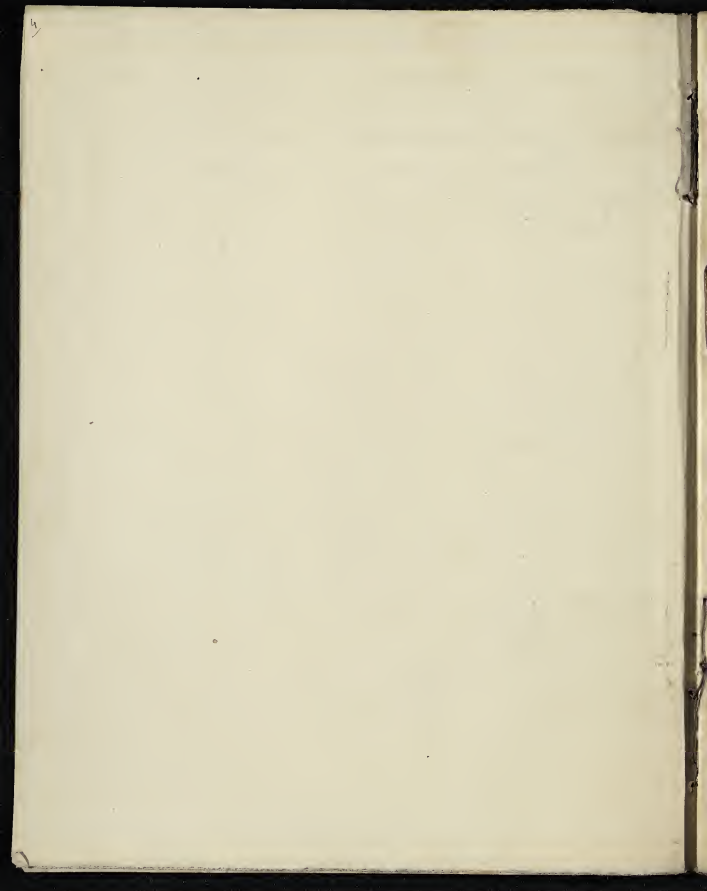
L'étude des essences est encore compliquée par la présence de corps isomériques qu'il est alors indispensable de séparer complètement pour les identifier : le terpane, le bornéol & le terpilénol par exemple.

Je crois avoir montré la nécessité qu'il y a d'effectuer tout d'abord la séparation aussi complète que possible des corps composants, et de n'employer que des méthodes qui ne puissent pas modifier leurs propriétés individuelles, pour que l'étude de chacun d'eux puisse alors fournir des résultats certains.

C'est dans cet esprit que j'ai entrepris l'étude des essences de divers Eucalyptus, de Cajeput, de Niaouli & de Myrte.

L'analyse que j'en ai faite me permet d'en donner la composition.

Ce travail a été fait au Laboratoire de M. le Professeur Bouchardat ; ses conseils éclairés m'ont été très précieux, & je tiens à lui en adresser ici tous mes remerciements.



# Etude chimique de l'Essence d'Eucalyptus globulus

## Historique

Divers auteurs se sont occupés de cette question.
M. Cloez (1) n'a porté son attention que sur le corps le plus abondant dans cette huile essentielle, corps auquel il a donné le nom d'Eucalyptol.

La formule qu'il donne à ce corps n'est pas exacte et les principales propriétés qu'il lui reconnaît sont entachées d'erreur. Je montre dans ce travail les principales causes qui sont venues fausser ses **résultats**.

**Schimmel** qui s'est beaucoup occupé de la question générale des huiles essentielles donne un procédé de préparation de l'eucalyptol dont je signale les inconvénients.

Les différents chimistes qui ont étudié l'huile essentielle d'Eucalyptus globulus ne se sont occupés que de l'Eucalyptol & ont laissé passer inaperçus les corps intéressants qui entrent cependant pour une part importante dans la constitution de l'essence.

J'ai essayé de combler ces lacunes & j'ai été assez heureux pour pouvoir isoler et caractériser quelques corps dont on ignorait la présence dans cette huile essentielle.

Je me suis attaché à donner un procédé de préparation

(1) Comptes-rendus de l'Académie des Sciences 28 mars 1870. Page 687.

4 6

rationnel de l'Eucalyptol ; le produit que j'obtiens par la méthode que j'ai employée est d'une pureté irréprochable. Ce résultat est intéressant au point de vue chimique d'abord, puis au point de vue thérapeutique, puisque ce corps est maintenant employé comme médicament.

# Chapitre I.

L'essence d'Eucalyptus dont je vais donner l'étude était d'origine certaine. Elle m'a été fournie par Mr Chrétien, distillateur à Cannes.
deux autres échantillons examinés venaient de chez M. A. Chiris, à Cannes.

Elle possédait une odeur désagréable caractéristique; sa couleur était jaune, légèrement verdâtre.

Examinée à la lumière polarisée, sous une épaisseur de 1 décimètre, elle accuse une déviation de + 4° 24'.
Sa densité a été prise à 0°.

Poids du produit 9,9036
" d'Eau 10,624
d'où l'on tire $D_0$ = 0,932.

Cette essence possède une propriété qui mérite d'être signalée; soumise à un froid de −50, produit par l'évaporation rapide du chlorure de méthyle, elle se prend en une masse de cristaux qui restent solides jusque vers −10.

Ce caractère est d'ailleurs commun à toutes les essences d'Eucalyptus que j'ai pu examiner, moins deux ...

J'ai cherché à isoler et à spécifier les plus importants des composants de cette essence, tout en n'employant que des méthodes qui ne puissent, dans la mesure du possible, modifier ces composants. Dans ce but, j'ai employé la distillation fractionnée à l'air libre, en ne dépassant pas 185°.

4/8

et continuant au-delà de ce point la distillation sous pression réduite.

Deux Kilog. 600 grammes d'essence ont été fractionnés avec le tube Lebel-Henninger à 6 boules. La distillation commence vers 70°; à la pression normale, de petites fractions passent jusqu'à 150° et, à partir de ce point, deviennent plus importantes.

Les premières fractions sont intéressantes; elles possèdent une odeur infecte et suffocante provoquant la toux.

Une fois suffisamment rectifiées, elles passent à la distillation à

(72-78) (78-90) (90-95) (95-100);

traitées par le bisulfite de soude, elles donnent toutes la combinaison cristalline caractéristique des aldéhydes et réduisent le nitrate d'argent en donnant le miroir d'argent.

J'ai fait une analyse de chacune de ces fractions et pris ensuite leur densité de vapeur.

La première (72-78) a donné à l'analyse les résultats suivants:

| | |
|---|---|
| Poids de matière | 0,2645 |
| " d'Eau | 0,2678 |
| " d'acide carbonique | 0,6097 |

ce qui répond à la composition centésimale suivante:

C % = 62,8

H % = 11,2

O % = 26..

La densité de vapeur prise dans la vapeur d'eau a été trouvée égale à 2,22

Poids de matière = 0,0642

T = 100°

H = 758

h = 527

V = 101

d'où l'on tire D = 2,22

Le point d'ébullition du liquide, son odeur, celle des produits de son oxydation m'avaient conduit à le considérer comme aldéhyde butyrique; si l'on compare les résultats obtenus à l'analyse et ceux qu'indique la théorie, on est confirmé dans cette opinion:

| Trouvé | | Calculé pour $C^8H^8O^2$ | Densité de vapeur | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Trouvée | Théorique |
| C % | 62,8 | 66,6 | | |
| H % | 11,2 | 11,6 | D = 2,22 | 2,4 |
| O % | 26.. | 22,2 | | |

La composition centésimale trouvée à l'analyse est trop faible comme teneur en carbone; mais en considérant la densité de vapeur et le point d'ébullition, on peut assigner à ce corps la formule $C^8H^8O^2$. La quantité obtenue a été trop faible pour me permettre de préparer l'acide butyrique suffisamment pur pour l'analyse

Les mêmes opérations ont été faites sur les fractions

90-95 et 95-100 ; la première a donné à l'analyse la composition suivante :

| | |
|---|---|
| C % | 67 |
| H % | 11,4 |
| O % | 21,6 |
| Poids de matière | 0,5165 |
| " d'eau | 0,532 |
| " d'acide carbonique | 1,2713 |

La fraction (95-100) a donné les résultats suivants :

| | |
|---|---|
| C % | 68,6 |
| H % | 11,7 |
| O % | 19,7 |
| Poids de matière | 0,2560 |
| d'eau | 0,2705 |
| d'acide carbonique | 0,6449 |

| | | Composition de la fraction 90-95 | Composition de la fraction 95-100 | Composition théorique pour $C^{10}H^{10}O^2$ |
|---|---|---|---|---|
| Pour 100 | Carbone | 67 | 68,6 | 69,6 |
| | Hydrogène | 11,4 | 11,7 | 11,6 |
| | Oxygène | 21,6 | 19,7 | 18,8 |

La densité de vapeur de la fraction (95-100) a été prise dans la vapeur d'eau ; elle donne les résultats suivants :

$P = 0,0742$ ; $H = 759$ ; $T = 100$ ; $l = 95,5$ ; $h = 545$

d'où l'on tire $D = 3,2$

la densité théorique étant 3,3.

Les densités de ces mêmes fractions ont été prises à 0°.

| | 90 - 95 | 95 - 100 |
|---|---|---|
| Poids du Produit | 1,7443 | 1,7748 |
| d'Eau | 2,098 | 2,098 |
| d'où l'on tire $D_0$ = | 0,831 | 0,850 |

Il me paraît donc établi que ces deux fractions sont constituées par de l'aldéhyde valérique.

Ces deux produits ont été examinés à la lumière polarisée; le premier (90-95) donne une déviation de + 0°40' pour l = 10 centim. le second (95-100) dévie de + 2°20' pour l = 10 centimètres.

L'ensemble des réactions et des résultats analytiques obtenus montre donc que les produits à point d'ébullition bas obtenus dans la rectification de l'essence d'Eucalyptus globulus sont des aldéhydes d'alcools inférieurs et, parmi ces aldéhydes, j'ai isolé l'aldéhyde butyrique $C^8H^8O^2$ qui y existe en petite proportion et l'aldéhyde valérianique $C^{10}H^{10}O^2$ qui s'y rencontre en plus grande quantité et communique à l'ensemble de l'huile essentielle l'odeur qui lui est propre, odeur qui avait fait soupçonner à divers observateurs : Adrian, Schimmel, la présence de ce produit sans qu'aucun d'eux en eût fait la démonstration.

De 100 à 150°, les fractions croissent en poids, mais c'est surtout vers 155-160 que l'on observe un premier maximum.

Les portions intermédiaires étant des mélanges, j'ai surtout

5 12/

étudié la fraction 158-160 dont le point d'ébullition coïncidait avec celui d'un carbure térébenthénique et à une fraction notable du produit distillé.

Sa densité prise à 0° est la suivante:

| | | |
|---|---|---|
| Poids du produit | = | 1,8518 |
| d'Eau | = | 2,098 |
| d'où l'on tire $D_0$ | = | 0,88 |

Observée à la lumière polarisée, elle dévie pour une longueur de 1 décimètre de $+35°20'$

De ces deux résultats, on déduit $[\alpha]_D = +40°9'$, c'est-à-dire un pouvoir rotatoire de sens inverse de celui du térébenthène de l'essence française et égal en grandeur absolue.

Cette fraction a donné à l'analyse les résultats suivants

| | |
|---|---|
| Poids de matière | 0,3293 |
| d'Eau | 0,329 |
| d'acide carbonique | 1,0593 |

| Trouvé | | Calculé pour $C^{20}H^{16}$ | |
|---|---|---|---|
| C % | 87.6 | C % | 88,23 |
| H % | 11,1 | H % | 11,7 |

La densité, la composition centésimale et le point d'ébullition font supposer que ce corps est un carbure térébenthénique. J'ai fait la preuve de cette opinion en faisant agir l'acide chlorhydrique gazeux et sec, j'ai obtenu un monochlorhydrate solide cristallisé $C^{20}H^{16}HCl$ dont le point de fusion est situé entre 126 et 128 et possédant un pouvoir rotatoire de $+27°30'$ de sens opposé à celui du camphre artificiel dérivé de l'essence française et de même valeur en grandeur absolue.

$$P = 0,4537$$
$$V = 2,5$$
$$\alpha_D = +2°30'$$
$$l = 0,05$$

$$[\alpha]_D = \frac{2,5 \times 2°30'}{0,05 \times 0,4537} = +27°30$$

Cette fraction 158-160 est donc un carbure térébenthénique dextrogyre en tous points comparable au térébenthène de l'essence de térébenthine américaine, mais à pouvoir rotatoire plus élevé, double environ, comparable au pouvoir rotatoire du sylvestrène isolé par Atterberg (1) de l'essence de pin de Suède. Je ferai remarquer également que le pouvoir rotatoire de ce térébenthène particulier et celui de son monochlorhydrate sont sensiblement égaux en valeur absolue à ceux du térébenthène lévogyre de l'essence française et de son chlorhydrate, mais la déviation est de sens contraire.

C'est à ce carbure surtout que l'essence doit sa déviation de + 4° 24' et, dans l'extraction de l'Eucalyptol, cette observation optique est très-utile pour savoir le moment où la rectification est assez avancée pour que l'exploitation des fractions soit avantageuse.

Ce carbure surtout & les aldéhydes dont j'ai parlé plus haut sont les seuls produits intéressants qui composent les parties les plus volatiles de l'essence d'Eucalyptus globulus.

(1) Bulletin de la Société chimique Tome XXX page 191.

# Chapitre II

## Eucalyptol

### Extraction. — Propriétés physiques et chimiques

Les fractions intermédiaires entre 160 et 175 sont constituées par un mélange de carbure térébenthénique décrit plus haut, et d'un produit oxygéné l'Eucalyptol.

Ce corps avait déjà été extrait de cette essence par divers chimistes, mais jamais à l'état de pureté.

M. Cloez, pour préparer l'eucalyptol, prend les fractions de l'huile essentielle d'Eucalyptus globulus qui bouillent de 170 à 175 et les met successivement en contact avec de l'hydrate de potasse solide et le chlorure de calcium fondu; il obtient par la distillation un liquide bouillant à 175°, qu'il désigne sous le nom d'Eucalyptol.

Ce procédé est défectueux, car il ne permet pas de séparer complètement l'eucalyptol du carbure térébenthénique dextrogyre auquel il se trouve mélangé. Il s'en suit qu'il a analysé, non un corps pur, mais un mélange de carbure $C^{20}H^{16}$ et d'eucalyptol $C^{20}H^{18}O^{2}$; c'est à ce mélange qu'il attribue la formule $C^{24}H^{20}O^{2}$ comme étant celle de l'eucalyptol. Les propriétés qu'il indique pour ce corps sont nécessairement erronées, la densité de 0,905 qu'il donne est trop faible, et le pouvoir rotatoire de $+10°48'$ qu'il a constaté n'appartient pas à l'eucalyptol, mais est dû au carbure dextrogyre qui s'y trouvait mêlé; et, s'il n'a pu solidifier le produit

– qu'il a analysé; la raison en est identique.

Schimmel prépare l'eucalyptol en utilisant la réaction indiquée par Woelkel dans son travail sur le cynéol, corps identique à l'eucalyptol, d'après Wallach

Ce chimiste traite l'eucalyptol refroidi par l'acide chlorhydrique sec, puis décompose le produit formé par l'eau et rectifie le liquide huileux résultant. Ce procédé est à rejeter, car, ainsi que je le montrerai, on obtient un produit retenant toujours des traces de chlore qui, dans l'emploi médical, par exemple, me semble ne pas devoir être employé, ainsi que Schimmel le reconnaît lui-même.

Préparation. – Le procédé d'extraction que j'ai employé ne présente pas les inconvénients que je viens de signaler; il permet d'obtenir un corps pur, non seulement exempt des autres composants auxquels il se trouve associé dans la masse de l'essence, mais aussi de toute matière étrangère.

Au bout de 4 rectifications faites avec le tube Lebel-Henninger à 6 boules, j'ai pris les fractions qui bouillent aux températures suivantes (170-172) (172-175) (175-177) (177-180) et les ai traitées séparément par le froid à −30 dans un appareil que je vais décrire.

Il se compose d'un manchon de verre de 30 à 40 centimètres de diamètre environ, à l'intérieur duquel se trouve un cylindre de verre plus étroit terminé par un petit tube à gaz de très faible diamètre; ce dernier tube passe dans un bouchon situé à la base du manchon et vient se rendre dans un flacon dans lequel on peut faire aspiration au moyen d'une trompe à eau; il est étranglé au voisinage de sa soudure avec

le cylindre plus large, on obture cet étranglement avec un peu de coton.

Dans l'espace annulaire laissé libre entre le cylindre interne et le manchon, on place un mélange réfrigérant soigneusement préparé de glace et de sel.

L'extrémité du tube hors du manchon étant fermée, je versai dans le cylindre interne les portions à refroidir dont j'ai donné plus haut les points d'ébullition, chacune de ces fractions étant ainsi traitée séparément.

Sous l'influence du froid, l'eucalyptol cristallise au bout d'une heure environ; la masse de cristaux n'augmentant plus, on débouche le petit tube, les eaux-mères s'écoulent. On termine par un essorage à la trompe.

J'ai fait sur chacune des fractions précitées l'observation polarimétrique avant le refroidissement, puis celle des eaux mères obtenues et enfin celle du produit ainsi que les poids des fractions avant & après le traitement.

Ces résultats sont consignés dans le tableau suivant.

| Fraction | Poids avant le traitement | Déviation $L = 0.05$ | Poids d'Eucalyptol obtenu | Déviation $L = 0.05$ | Poids d'eaux-mères | Déviation $L = 0,05$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 170 - 172 | 140 | $\alpha_D = +6°$ | 20 | $\alpha_D = +2°$ | 118 | $\alpha_D = +5°8'$ |
| 172 - 175 | 430 | $+4°10'$ | 225 | $+0°50'$ | 200 | $+3°30'$ |
| 175 - 177 | 1010 | $+0°39'$ | 800 | $+0°24'$ | 210 | $+2°40'$ |
| 177 - 180 | 100 | $+2°18'$ | 65 | $+0°40'$ | 30 | $+2°12'$ |

C'est donc, comme on le voit, la fraction (175-177) qui donne le rendement maximum. L'eucalyptol ainsi obtenu ne possède plus qu'une déviation de quelques minutes, les eaux mères gagnant au contraire en déviation.

Dans l'extraction, il y a donc lieu de ne pas traiter par le froid les fractions qui présentent à la lumière polarisée une déviation de plus de 4° à droite, car, dans ce cas, le rendement est trop faible.

Je suis arrivé à retirer la totalité de l'eucalyptol en reprenant la rectification et y faisant rentrer les eaux mères précédemment obtenues. On obtient alors une série de fractions qui s'enrichissent peu à peu; on les observe à la lumière polarisée et quand elles ne présentent plus qu'une déviation inférieure à 4° à droite, on les traite par le froid comme je l'ai indiqué plus haut.

Mais il arrive un moment où la rectification devient impuissante à séparer complètement l'eucalyptol & où des portions très-riches cependant ne cristallisent plus par le froid. Ces portions ont un point d'ébullition bas (170-173° environ); cet abaissement de la température d'ébullition s'explique aisément si l'on remarque que l'on a affaire à un mélange en proportions variables d'un carbure térébenthénique dextrogyre, bouillant vers 157° et d'un produit oxygéné, l'eucalyptol, bouillant à 175°.

Voulant savoir aussi exactement que possible quelle était la proportion d'eucalyptol existant dans l'essence d'eucalyptus globulus, j'ai dû chercher à extraire cet eucalyptol que la présence d'une trop forte quantité de

carbure empêchait de cristalliser. Pour arriver à ce résultat j'ai suivi le procédé de Schimmel dont j'ai parlé plus haut, en le modifiant cependant quelque peu.

Les fractions qui ne présentaient plus qu'une déviation de + 12 pour l = 10 centimètres, ont été réunies dans un flacon plongé dans un mélange réfrigérant de glace et de sel; ce flacon portait un bouchon à trois trous; par l'un d'eux, on faisait arriver au moyen d'un tube un courant d'acide chlorhydrique gazeux & sec. On observe la formation d'un composé cristallin blanc dont je donnerai la formule en passant en revue les propriétés de l'eucalyptol. Quand la masse cristalline n'augmente plus, on retire le produit du flacon et on sépare les eaux mères.

Les cristaux sont alors traités par l'eau glacée qui détruit le composé formé et on termine enfin par un lavage à l'eau glacée légèrement alcalinisée par la potasse qui enlève en grande partie l'acide chlorhydrique que le premier lavage ne chasse pas complètement. On décante sur un entonnoir à robinet. Le produit huileux est distillé sous pression réduite (vide des trompes); il passe une grande quantité du produit vers 75°; c'est cette fraction qui peut alors être utilement traitée par le froid; on en retire 60 % d'eucalyptol que j'ai mis à part. Quoi que l'on fasse, ce produit est encore impur & ne pourrait servir à tous usages thérapeutiques; il ne doit pas être réuni aux fractions obtenues directement et avant tout traitement chimique.

La fraction obtenue passant vers 75° déviait le plan de polarisation de + 2° 30'; on en retire de l'eucalyptol déviant de + 1° 30', les eaux mères déviant de + 3° 30'.

Il reste bien encore un peu d'eucalyptol dans les différentes fractions, qui fournit une dernière rectification, de 170 à 180 ; mais ces portions sont tellement minimes que la quantité d'eucalyptol retirée serait si faible que l'opération devient inutile.

En opérant comme je l'ai dit, on arrive facilement à retirer plus de 50 d'eucalyptol pour 100 d'essence employée, c'est-à-dire la presque totalité du produit qui existe dans l'huile essentielle.

Purification. — L'eucalyptol ainsi préparé est déjà très-pur ; il possède cependant encore une déviation de quelques minutes à droite, d'où j'ai conclu qu'il contenait encore de très-petites quantités de carbure dextrogyre. En répétant sur ce produit les réfrigérations dans les mêmes conditions que précédemment, j'ai pu arriver à une purification complète. Je refroidissais ; la masse cristallisait presque complètement & je ne donnais écoulement aux eaux mères que lorsque le réchauffement étant venu, le produit n'était plus qu'à — 10 environ ; j'obtenais ainsi un corps très-pur déviant seulement de 6 à 8' à droite pour l = 10 centimètres. Ce dernier produit exposé à la température extérieure, qui au moment de cette préparation était très-basse (2° au-dessous de 0) se prenait en masse de cristaux que mouillait encore une petite quantité d'eaux mères. Ces cristaux furent égouttés lentement & j'obtins enfin un produit absolument pur dont je vais donner les propriétés.

Propriétés. — L'eucalyptol est un liquide mobile, incolore, d'une odeur tenant de la menthe et du camphre, d'une saveur fraîche au début & devenant brûlante. Il se solidifie

à 0° et fond à +1, bout à 175° (temp. corrigée) à la pression normale. La densité à 0° est

| | |
|---|---|
| Poids du produit | = 1,9768 |
| d'Eau | = 2,098 |
| $D_0$ | = 0,940 |

L'eucalyptol est inactif sur la lumière polarisée. Il répond exactement à la formule $C^{20}H^{18}O^{2}$

| | |
|---|---|
| Poids de matière | 0,4265 |
| " d'eau | 0,442 |
| " d'acide carbonique | 1,2202 |

| Trouvé | | Calculé pour $C^{20}H^{18}O^{2}$ | |
|---|---|---|---|
| C % | 78,02 | C % | 77,9 |
| H % | 11,6 | H % | 11,6 |
| O % | 10,48 | O % | 10,58 |

La densité de vapeur prise dans la vapeur de toluidine a donné les chiffres suivants :

$P = 0,0635$

$H = 752^{m.m}$

$h = 596^{m.m}$

$T = 196$

$V = 82$

d'où l'on tire $D = 5.4$

la densité théorique étant 5,33

La composition centésimale et la densité de vapeur assignent donc bien à ce corps la formule $C^{20}H^{18}O^{2}$.

## Action de l'Acide chlorhydrique sur l'Eucalyptol.

Traité par l'acide chlorhydrique gazeux et sec, l'eucalyptol, soigneusement refroidi, donne un composé cristallisé en longues aiguilles,

assez stable dans des conditions particulières. dans l'air parfaitement sec et à la pression normale, en présence d'un excès de gaz chlorhydrique. Une trace d'humidité le décompose et comme je l'ai établi moi-même directement, si on veut le distiller sous pression réduite, il se décompose en ses éléments acide chlorhydrique qui s'échappe par la trompe, et eucalyptol qui reste dans l'appareil. Ce composé chloré est identique à celui préparé par Woelkel avec le Cinéol.

L'eucalyptol régénéré par suite de la décomposition de sa combinaison chlorhydrique distille régulièrement à 175-176 et peut de nouveau fixer l'acide chlorhydrique si on opère la réaction en milieu sec et en refroidissant soigneusement.

L'eucalyptol traité, comme je viens de l'indiquer, par l'acide chlorhydrique donne un composé de formule $2(C^{20}H^{18}O^{2})HCl$.

J'en ai préparé de petites quantités dans lesquelles j'ai dosé le chlore. Voici les résultats de 2 analyses.

| | I | II |
|---|---|---|
| Poids de matière | 0,3125 | 0,3666 |
| " de chlorure d'argent | 0,1473 | 0,1625 |
| Cl % | 11,6 | 10,9 |

Calculé pour 100 - - - - 10,3.

Ce chlorhydrate d'eucalyptol ne se conserve même pas en tubes scellés à la température ordinaire; les cristaux disparaissent, se liquéfient, et dans le liquide, on voit apparaître de fines gouttelettes aqueuses augmentant avec le temps; on peut expliquer cette réaction par l'égalité suivante :

$$2\left[2(C^{20}H^{18}O^{2})HCl\right] = C^{20}H^{16}2HCl + 3C^{20}H^{18}O^{2} + H^{2}O^{2}$$

Il y a formation de dichlorhydrate de terpilène & régénération d'eucalyptol avec formation d'eau. Quand on fait réagir brutalement l'acide chlorhydrique gazeux sur l'eucalyptol, la masse s'échauffe et finit par se transformer intégralement en dichlorhydrate de terpilène $C^{20}H^{16}2HCl$.

Cette réaction explique pourquoi il est nécessaire d'opérer rapidement & de refroidir exactement quand on emploie l'action chlorhydrique pour extraction de l'eucalyptol, qui, obtenu ainsi, quelles que soient les précautions prises, retient toujours un peu de chlore qui vient très probablement d'une petite quantité de dichlorhydrate de terpilène qui ~~vient~~ se forme par réaction secondaire & aussi de monochlorhydrate $C^{20}H^{17}Cl$. provenant du térébenthène que l'essence renferme, le chlorhydrate de terpilène $C^{20}H^{16}2HCl$ perdant facilement de l'acide chlorhydrique. L'eucalyptol ainsi obtenu est caustique et ne peut servir, notamment aux injections hypodermiques.

J'ai vérifié sur cet eucalyptol les différentes réactions signalées par Wallach sur le cinéol, en particulier, l'action du brome, et de l'iode en solution dans l'iodure de potassium.

Cet eucalyptol est identique au composé oxygéné que nous avons, M. G. Bouchardat & moi,[1] extrait du terpinol de List que nous avons appelé terpane et que nous considérons comme l'anhydride de la terpine, comme lui il ne se combine pas aux acides ni aux anhydrides pour former des ethers.

Il est donc préférable de remplacer le nom d'eucalyptol par la désignation Terpane de l'Eucalyptus.

(1) Sur le Terpinol, par MM. G. Bouchardat & Voiry Académie des Sciences ~~[illegible]~~ t. CVI p. 663

d'autant plus que ce terpane se rencontrant dans une grande quantité d'essences naturelles, ainsi que je l'établis plus loin et aussi d'après les observations d'autres chimistes, il y a avantage à ne pas multiplier les noms et à désigner ces produits, identiques, mais d'origines différentes, par le mot terpane suivi du nom de l'essence dont il est extrait.

# Chapitre III

J'ai cherché à savoir si, dans les fractions bouillant à 175°, il n'existerait pas de carbure terpilénique, hypothèse plausible puisque le terpilène bout à une température très voisine de celle de l'eucalyptol.

La fraction qui m'a servi pour cette recherche distillait de 173 à 175° et possédait une déviation de 5° à droite. Après l'avoir soigneusement refroidie, je la traitai par l'acide chlorhydrique gazeux sec qui, je l'ai déjà dit, forme, avec le terpane de l'eucalyptus, un composé facilement destructible par l'eau, tandis que les composés chlorhydriques du terpilène et du térébenthène ne sont pas détruits dans ces conditions.

Quand le traitement chlorhydrique fut terminé, j'isolai les eaux mères des cristaux, traitai séparément les uns et les autres par l'eau, puis rectifiai les liquides huileux obtenus. La rectification fut faite sous pression réduite de 4 centimètres de mercure; jusqu'à 90°, les produits furent mis à part; ils étaient constitués par de l'eucalyptol. Au-delà de cette température, devait se trouver, soit du dichlorate de terpilène dont la quantité m'eût démontré la présence ou l'absence du terpilène, soit du monochlorhydrate de térébenthène qui m'eût prouvé que le térébenthène existait dans cette fraction et m'eût expliqué alors la basse température d'ébullition de la fraction origine, & son pouvoir rotatoire.

De 10 à 11°, passent des fractions qui dévient le plan de polarisation de + 19° 20′ $\mathcal{L}$ = 0,05. Ne pouvant faire cristalliser ces fractions qui, à mon avis contenaient du monochlorhydrate de térébenthène $C^{20}H^{17}Cl$; je les traitai par l'acide azotique qui, on le sait, détruit tous les autres composés, laissant le monochlorhydrate à peu près indemne. Dans ce traitement, je constatai nettement la présence du monochlorhydrate qui ne pouvait être attribuée qu'au carbure térébenthénique dextrogyre bouillant à 158°, que j'ai décrit plus haut.

En continuant la distillation, on rencontre vers 130 (sous 4 cent. de mercure) du dichlorhydrate de terpilène en très petite quantité.

Ce dichlorhydrate peut être attribué à deux origines:
1° action de l'acide chlorhydrique sur l'eucalyptol;
2° action de l'acide chlorhydrique sur un carbure terpilénique.

Je crois utile, pour arriver à la solution de cette question, de rappeler l'action de l'acide chlorhydrique sur le terpane.

Si la réaction se fait à basse température, on obtient le composé $2(C^{20}H^{18}O^2)HCl$, et, théoriquement, on ne devrait obtenir que lui; mais par le mécanisme que j'ai indiqué page 21, il y a toujours formation de dichlorhydrate de terpilène.

Si l'action se fait à la température ambiante, le liquide s'échauffe et on obtient, non plus le composé $2(C^{20}H^{18}O^2)HCl$, mais on a la transformation totale de la masse en dichlorhydrate de terpilène $C^{20}H^{16}2HCl$.

La quantité de dichlorhydrate de terpilène que j'ai obtenue était faible, et, m'appuyant sur les faits que j'ai établis précédemment, je conclus que ce composé provient de la réaction secondaire de l'acide chlorhydrique sur le terpane de l'eucalyptus.

En résumant donc ces diverses expériences et considérant que :

1° La fraction essayée dévie à droite de + 5°, ce qui est dû à la présence du carbure térébenthénique dextrogyre que j'ai caractérisé par son composé chlorhydrique,

2° Que la formation du dichlorhydrate de terpilène étant due à une réaction secondaire impossible à éviter, quelles que soient les précautions prises dans les réactions de l'acide chlorhydrique sur l'eucalyptol,

je crois pouvoir conclure à l'absence de carbure terpilénique.

# Chapitre IV

## Etude des Fractions à points d'ébullition supérieurs à 185° (1)

A partir de cette température, la distillation a été continuée sous pression réduite. Le fractionnement étant pris de 5 en 5°, commence à 100° pour se terminer à 180°; au delà de cette température, on a un résidu noirâtre d'une odeur désagréable et d'une consistance de poix molle.

De 100 à 180° les fractions ont été examinées à la lumière polarisée; le tableau suivant permet de constater les variations curieuses dont je donnerai la raison plus tard.

Distillation sous pression de 4 cent.s de mercure

$\mathcal{L}$ = 1 décimètre

| | | | |
|---|---|---|---|
| 100 - 110 | $\alpha_D$ = − 1° 20' | 140 - 145 | $\alpha_D$ = + 2° 40' |
| 110 - 115 | − 14° 40' | 145 - 150 | + 2° 20' |
| 115 - 120 | − 18° 28' | 150 - 155 | + 2° |
| 120 - 125 | − 23° 40' | 155 - 160 | + 1° |
| 125 - 130 | − 14° 44' | 160 - 165 | − 0° 52' |
| 130 - 135 | − 4° | 165 - 170 | + 0° 52' |
| 135 - 140 | + 1° 40' | 170 - 175 | − 3° 40' |
| | | 175 - 180 | − 3° 4' |

(1) Ces fractions sont infiniment moins abondantes que celles renfermant l'eucalyptol et même le carbure térébenthénique.

J'ai d'abord porté mon attention sur la fraction qui bout à (130 - 135); elle était visqueuse et possédait une odeur aromatique à... J'en ai fait une analyse qui m'a donné les résultats suivants:

| | |
|---|---|
| Poids de matière | 0,367 |
| d'Eau | 0,3592 |
| d'acide carbonique | 1,069 |

d'où l'on tire $C\% = 79.4$

$H\% = 10,8$

$O\% = 9.8$

La densité de vapeur de ce même produit prise dans la vapeur de toluidine m'a fourni les données suivantes:

Poids de matière 0,0595

$T = 196$

$H = 757$

$V = 74,5$

$h = 621..$

d'où $D = 5,4$

Traitée par l'acide chlorhydrique, elle fournit du dichlorhydrate de terpilène en même temps que l'on observe une séparation d'eau.

Par un traitement convenable, j'ai isolé ce dichlorhydrate de terpilène cristallisé $C^{20}H^{16}2HCl$ dont le point de fusion est situé entre 64 et 66, température de fusion supérieure à celle des dichlorhydrates d'autres provenances.

Si l'on considère la façon dont se comporte la fraction 130 - 135 vis-à-vis de l'acide chlorhydrique et le produit fourni par cette réaction, on est en droit d'en conclure que l'on a suffisamment caractérisé le corps qui n'est autre chose qu'un Terpilénol ou Terpol.

Il est vrai que l'analyse & la densité de vapeur ne répondent pas exactement à la formule $C^{20}H^{18}O^{2}$; la quantité de carbone trouvée est trop forte, et la densité de vapeur supérieure à celle indiquée par la théorie, ces deux faits s'expliquent aisément; dans les différents traitements sous l'action d'une température élevée, la molécule $C^{20}H^{16}$ a dû certainement se polymériser & donner d'autre part des corps de plus en plus riches en carbone; c'est sans aucun doute une petite quantité de ces derniers produits à équivalent de carbone élevé, et qui, d'ailleurs, peuvent exister naturellement dans l'essence, qui se trouve mélangé au terpinol et fait qu'à l'analyse on trouve trop de carbone et à la densité de vapeur un résultat trop élevé.

Je crois donc pouvoir conclure que la fraction 130-135 est constituée par un hydrate $C^{20}H^{18}O^{2}$ appartenant à la famille des corps définis par M. Bouchardat sous le nom de Terpilénols.

J'ai alors pensé que ce terpilénol, alcool monoatomique, pouvait exister dans les portions voisines, à l'état de combinaison avec des acides organiques.

Voulant vérifier cette hypothèse, j'ai réuni les fractions bouillant de 150 jusqu'à 180° (pression réduite) et les ai traitées par la potasse alcoolique en tubes scellés à 100°. Après 7 heures de chauffe, j'ai traité le produit par l'eau; il se sépare un produit huileux qui est mis de côté.

J'ai mis alors le liquide hydroalcoolique fortement alcalin dans un appareil distillatoire et je distillai jusqu'à ce que tout l'alcool fut chassé. A ce moment, j'acidifiai le liquide restant par l'acide sulfurique dilué et je continuai la distillation. il passe un liquide un peu laiteux.

l'odeur fétide nettement acide au Tournesol. Quand j'eus distillé les 2/3 du liquide, j'arrêtai l'opération; les eaux acides furent saturées par l'eau de baryte, puis l'excès de baryte précipité par un courant d'acide carbonique à l'ébullition.

La liqueur filtrée fut alors évaporée au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Ce sirop épais fut alors traité par l'acide sulfurique dilué; en même temps que se forme un abondant précipité de sulfate de baryte, apparaissent des gouttelettes huileuses qui viennent se rassembler à la partie supérieure; l'odeur qui se dégage est infecte; on y distingue surtout celles des acides butyrique et valérianique.

Les acides ainsi mis en liberté furent enlevés par l'éther, puis, après évaporation de ce dissolvant, je les rectifiai; la distillation commence à 100-105 et se termine à 260°.

Les deux premières fractions (100-105)(105-110) possèdent nettement l'odeur d'acide acétique; je me suis assuré de sa présence en préparant son éther éthylique, et en notant ses diverses propriétés.

Les fractions suivantes sont formées par les acides butyrique & valérianique. Dans les produits à points d'ébullition élevés, j'ai cherché à caractériser l'acide benzoïque, mais sans résultat.

Le produit huileux résultant de l'action de la potasse alcoolique dont je viens de parler a été fractionné avec soin; il bout de 130 à 180° sous une pression de 4 centimètres de mercure. Les différentes fractions en lesquelles il se sépare ont été examinées au polarimètre et ont fourni les données qui sont consignées dans le tableau suivant:

| | | |
|---|---|---|
| 140 - 150 | $\alpha_D$ = + 3° 20′ | $\mathcal{L}$ = 1 décimètre |
| 150 - 155 | 0 | |
| 155 - 160 | − 2° 40′ | |
| 160 - 165 | − 2° | |
| 165 - 170 | − 2° 40′ | |
| 170 - 175 | − 2° 48′ | |
| 175 - 180 | − 5° 20′ | |

Si l'on compare ce tableau à celui que je donne page 37 et qui représente les déviations observées avant le traitement des fractions par la potasse alcoolique, on y remarque des différences curieuses, la saponification semble avoir régularisé la marche des déviations. Au lieu de changer brusquement de sens, la déviation suit une marche régulière.

Je crois pouvoir expliquer ce phénomène par le fait de la séparation des éthers acétique, butyrique et valérianique dont les pouvoirs rotatoires propres venaient changer les déviations en sens et en grandeur, avant que l'alcali ne les eût éliminés. Le produit obtenu me semble être un terpilénol identique à celui que j'ai pu isoler directement ainsi que je viens de le dire et provenant de la saponification de ses éthers acétique butyrique et valérianique; ce terpinol étant mélangé à un carbure $(C^{10}H^{8})^{n}$ lévogyre, comparable au copahuvène. Cette interprétation est encore fortifiée par l'exposition de faits analogues que j'ai observés sur l'essence de cajeput dont je parlerai plus loin; cette essence m'ayant permis d'en isoler le terpinol suffisamment pur pour pouvoir cristalliser.

Les résidus de la distillation au delà de 200° sous 4 centimètres de mercure ont été aussi traités par la potasse alcoolique à 100° &

j'ai pu y caractériser les acides butyrique, acétique & valérianique; mais en moins grande quantité que dans les produits à points d'ébullition inférieurs à 200°, ceci s'explique aisément par la décomposition facile de ces différents éthers sous l'influence d'une température élevée.

Ces résidus me semblent donc surtout constitués par divers polymères de $C^{10}H^{8}$ mélangés à des produits résinifiés; cela résulte de nombreux essais que je crois inutile de relater ici.

Dans le cours des rectifications, j'avais constaté une légère odeur sulfhydrique et j'ai été conduit à en rechercher la cause.

J'avais fait une expérience préliminaire que voici: de petites bandes de papier à l'acétate de plomb étaient plongées dans l'atmosphère des flacons; ce papier noircissait et permettait de se faire une idée des portions où se trouvait le composé sulfuré.

Les petites bandes de papier noircissaient d'autant plus vite & d'autant plus que le point d'ébullition des fractions était plus élevé. J'ai donc conclu que le composé sulfuré se trouvait dans les résidus de la distillation.

J'ai donc pris des quantités déterminées de produits bouillant vers 250° et les ai soumises à l'action de l'acide azotique à 100°. Quand l'oxydation fut terminée, je traitai le liquide acide par le chlorure de baryum espérant ainsi doser le soufre; je ne pus y réussir, la quantité était trop faible, et le chlorure de baryum produisait un léger trouble seulement.

Je me borne donc à signaler l'existence d'un composé sulfuré dans l'essence d'Eucalyptus globulus, composé facilement décomposable, surtout au voisinage de 175° et que l'action de

la chaleur a certainement détruit & qui, par conséquent, ne peut plus se retrouver dans les résidus.

C'est peut-être à un produit analogue que la tasmanite, résine fossile de l'Australie doit sa teneur considérable en soufre, 5,3 %. Cette remarque pourra peut-être guider pour déterminer l'origine certaine de ce produit.

Je terminerai cette étude de l'essence d'Eucalyptus par l'exposé de quelques-uns des résultats obtenus dans l'examen d'essences appartenant à quelques espèces botaniques différentes.

L'essence d'eucalyptus amygdalina, fournie par M. Ardisson à Cannes, ~~fournit encore~~ est en tous points semblable à celle d'eucalyptus globulus, l'eucalyptol en particulier y entre pour la même proportion. Je l'ai isolé & caractérisé. Je constate ce fait, car, dans un travail récent, MM. Schimmel concluent à l'absence de ce corps dans cette essence; ils disent même que l'analyse ne leur a signalé que des traces de produits oxygénés.(1) L'échantillon étudié par ces messieurs ne doit pas provenir de l'Eucalyptus amygdalina, car je crois être sûr de l'origine absolument exacte des essences que j'ai analysées.

L'essence d'Eucalyptus robusta, fournie par M. Ardisson, à Cannes, est absolument identique aux deux premières.

J'ai eu à ma disposition une assez grande quantité d'essences d'Eucalyptus amygdalina et robusta; le tableau suivant montre clairement que leurs éléments constitutifs sont les mêmes que ceux de l'essence d'eucalyptus globulus, et qu'ils

(1) The pharmaceutical Journal 28 avril 1888

entrent pour la même proportion dans leur constitution

| Essence | 60 à 100° | 130 – 160 (Cette fraction renferme le carbure térébenthénique $C^{10}H^{16}$) | 170-180 | au-delà de 180° |
|---|---|---|---|---|
| Eucalyptus amygdalina | Produits aldéhydiques combinaison cristalline par le bisulfite de soude | $\alpha_D = +21$ l = 1 décimètre | Eucalyptol | Résidu formé par le terpilénol, ses éthers et des produits résinifiés. |
| Eucalyptus robusta | id | $\alpha_D = +19°20'$ l = 1 décimètre | id | id |

Ces deux essences renferment donc bien un carbure térébenthénique dextrogyre dont la valeur est sensiblement égale à celle du térébenthène de l'Eucalyptus globulus.

Je dois à l'obligeance de M. G. Planchon, Directeur de l'École supérieure de Pharmacie d'avoir pu examiner une essence d'eucalyptus globulus d'origine différente de celles dont j'ai parlé dans ce travail et quelques essences d'eucalyptus provenant d'espèces botaniques particulières. Le tableau qui suit permet d'embrasser d'un coup d'œil les principales propriétés générales de ces essences & de constater qu'elles ne présentent que de bien faibles différences, de telle sorte qu'elles semblent identiques. Les densités des essences d'Eucalyptus globulus, blue gum, leucoxylon,

acmenoïdes, goniocalyx, fissilis, d'angophora (1) sont un peu supérieures aux autres ; les échantillons que j'ai étudiés datent de plusieurs années et se sont résinifiés en partie, ce qui a augmenté leur densité.

Deux échantillons diffèrent des autres : ce sont les essences d'Eucalyptus victoriæ et d'Eucalyptus goniocalyx ; on y remarque peu ou pas d'aldéhydes ; l'une possède une odeur agréable citronnée ; son pouvoir rotatoire est lévogyre et toutes deux ne cristallisent pas par le froid. L'une de ces essences, celle d'Eucalyptus victoriæ semble correspondre à celle que MM. Schimmel ont étudiée sous le nom d'Eucalyptus amygdalina. L'étude que j'en donne justifie complètement cette supposition.

L'eucalyptus victoriæ présente une odeur citronnée et possède une déviation de 1° 20 à gauche sous une épaisseur de 1 décimètre.

J'ai fractionné une petite quantité de cette essence. Il ne passe presque rien avant 170° ; la plus grande quantité de l'essence distille de 170 à 180.

J'ai particulièrement étudié la fraction 175-180. Sa densité prise à 0 est égale à 0,87. Sous une épaisseur de 1 décimètre, elle accuse une déviation de − 8°.

L'analyse que j'en ai faite donne les résultats suivants :

| | |
|---|---|
| Poids de matière | 0, 3127 |
| " d'eau | 0, 2951 |
| " d'acide carbonique | 1, 0043 |

d'où l'on tire la composition centésimale suivante :

(1) La plante qui fournit cette essence appartient à un genre très-voisin des Eucalyptus.

Calculé pour $C^{20}H^{16}$

| | |
|---|---|
| C % = 87,5 | C % = 88,23 |
| H % = 10,4 | H % = 11,7. |

On voit donc que cette portion (175-180) est constituée par un carbure $C^{20}H^{16}$ dont j'ai déterminé la nature en faisant agir sur lui l'acide chlorhydrique qui donne un dichlorhydrate $C^{20}H^{16}2HCl$. Cette propriété et son point d'ébullition suffisent pour le considérer comme un carbure terpilénique, ce que confirme du reste la densité trouvée.

J'ai cherché à savoir si cette essence contenait ou non de l'Eucalyptol. Pour cela, j'ai utilisé la réaction que forme ce corps, avec l'iodure de potassium en solution dans la teinture d'iode; puis, avec le brome. L'iodure de potassium iodure ne m'a pas fourni d'indication bien nette, mais l'action du brome me permet d'affirmer que cette essence contient de l'eucalyptol en très-petite quantité il est vrai.

Voici donc une essence d'eucalyptus qui diffère absolument des autres, surtout à deux égards: par sa pauvreté en produits oxygénés et ensuite par la présence du carbure terpilénique lévogyre. J'ai aussi examiné l'essence d'Eucalyptus gomphocalyx qui, comme la précédente, ne cristallise pas par le froid.

L'iodure iodure de potassium, le brome y constatent de l'eucalyptol, mais en faible proportion, de beaucoup supérieure cependant à celle qui existe dans l'Eucalyptus victoriae. Elle semble donc s'éloigner moins que celle-ci du type

général fourni par l'essence d'Eucalyptus globulus, car sa déviation est dextrogyre et semble donc être due à un carbure térébenthénique comme cela a lieu pour presque toutes les essences d'Eucalyptus.

| | Odeur | Action du froid par chlorure de méthyle | Action du bisulfite de soude | Déviation $L = 1$ décim. | Densité à 0° |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $\alpha_D =$ | |
| Essence d'Eucalyptus globulus | désagréable | Cristallise | des cristaux | + 4° 24' | 0,932 |
| " de M. Chiris | id | id | id | + 2° 40' | 0,933 |
| " amygdalina | id | id | id | + 4° 16' | 0,931 |
| " robusta | id | id | id | + 4° 24' | 0,927 |
| " blue gum | id | id | id | + 6° | 0,954 |
| " leucoxylon | id | id | id | + 0° 56' | 0,932 |
| " acmenioides | id | id | id | + 0° 36' | 0,944 |
| " fissilis | id | id | id | + 1° 20' | 0,939 |
| " victoriæ | odeur citronnée agréable | ne cristallise pas | Pas de cristaux | − 1° 20' | 0,954 |
| " goniocalyx | désagréable | id | Peu de cristaux | + 3° 36' | 0,941 |

On voit donc que, dans la grande majorité des cas, les propriétés sont constantes ou du moins varient dans des limites assez faibles.

Les expériences, dont les résultats sont consignés dans le tableau, facilement réalisables dans la pratique, peuvent donc être répétées avantageusement pour arriver à identifier & à juger de la valeur des différentes essences d'eucalyptus que l'on peut rencontrer dans le commerce.

# Conclusions.

L'ensemble des résultats qui précèdent permettent de fixer la constitution de l'essence d'Eucalyptus globulus.

On y rencontre, en proportion minime, il est vrai, mais non négligeable, des aldéhydes inférieurs, aldéhydes butyriques et valérianiques surtout.

Ce sont ces corps qui communiquent à la masse totale de l'essence cette odeur repoussante qui lui est propre.

Il serait donc facile dans l'industrie de débarrasser l'essence d'eucalyptus de ces produits, en la rectifiant plusieurs fois et rejetant tout ce qui passe avant 120° ou bien encore par un traitement ménagé par le bisulfite de soude. On obtiendrait ainsi un produit dépourvu de l'odeur infecte qu'il possède habituellement.

On trouve ensuite un carbure térébenthénique $C^{20}H^{16}$ déviant le plan de polarisation de la lumière polarisée de 31° 20' à droite sous ~~une~~ épaisseur de 10 centimètres. Ce carbure est dextrogyre comme le térébenthène de l'essence de térébenthine américaine, mais a un pouvoir rotatoire plus élevé, presque double. C'est à ce carbure que l'essence doit son pouvoir rotatoire dextrogyre.

Après les aldéhydes et ce carbure térébenthénique, on arrive au produit vraiment intéressant comme masse constitutive de l'essence d'Eucalyptus globulus.

L'eucalyptol dont j'ai décrit avec soin les principales propriétés (pages 19.20.21) a été préparé de diverses façons, ainsi que je l'ai dit, mais je crois avoir suffisamment démontré que le procédé d'extraction que j'emploie est le seul qui fournisse un produit pur.

Schimmel du reste confirme lui-même que l'eucalyptol commercial est impropre aux usages médicaux, injections hypodermiques par exemple. (1)

L'eucalyptol entre pour 50% dans la composition de l'huile essentielle.

Comme autres éléments, je citerai un hydrate de formule $C^{20}H^{18}O^{2}$, un terpilénol mélangé à de petites fractions de ses éthers butyrique, valérianique, acétique dont on ne peut le débarrasser complètement pour le faire cristalliser. Les réactions faites sur ce corps permettent, malgré cela, de le considérer comme un terpilénol dont il possède du reste toutes les propriétés.

Enfin, on rencontre encore des combinaisons de ce terpilénol dont la fonction est alcoolique, avec des acides organiques, acétiques, butyrique et valérianiques, en un mot des éthers du terpilénol, plus ou moins mélangés de carbures polymérisés et résinifiés.

Ces éthers sont facilement décomposables par l'action de la chaleur, et si, dans les rectifications, on obtient, comme je l'ai constaté, des eaux acides, je crois qu'il est permis d'en attribuer l'origine à une décomposition partielle de ces éthers au lieu d'admettre leur préexistence dans l'essence.

(1) Journal de Pharmacie d'Alsace-Lorraine 1887 - Page 83.

Je terminerai cette description résumée de la composition d'essence d'Eucalyptus globulus, par le composé sulfuré que je signale et qui ne doit y exister qu'en faible proportion.

# Etude de l'Essence de Cajeput.

Quelques chimistes s'étaient déjà occupés de l'essence de Cajeput et leurs travaux méritent qu'on s'y arrête.

Schmidl (1) avait isolé le cajeputol; il le considérait comme le monohydrate d'un carbure le cajeputène; il lui a donné sa formule exacte et a étudié quelques réactions et les produits qu'elles fournissent. Dans ces actions, il étudie surtout celle de l'acide phosphorique anhydre, mais ce n'est là qu'un point de la question, et il ne s'est pas occupé des autres composants de l'essence. Wright a aussi trouvé le cajeputol ~~donne~~ il a donné la composition centésimale exacte, et a étudié la réaction du brôme sur ce corps (2). Gladstone (3) dit aussi avoir isolé le cajeputol des essences d'Eucalyptus oleosa et des essences de Melaleuca ericifolia, linarifolia; il n'a pas isolé cependant le corps pur, car il lui trouve une déviation de − 0°40', déviation qui, on le verra, est due à un carbure térébenthénique lévogyre.

(1) Répertoire de chimie pure 1861 page 234.

(2) Wright – Chemical News 29 - 183

(3) Gladstone - Journal of the Chemical Society Tome X page 1 . 1re Série

Robinet (1) s'est occupé de l'étude du Niaouli essence fournie par un Melaleuca très voisin de celui qui produit l'essence de cajeput. Je m'arrêterai un instant sur ce travail qui a un réel mérite; en effet l'auteur, tout en méconnaissant la fonction chimique du corps qu'il isolait, (il n'a pas vu en effet ce qui se passait dans l'action du gaz chlorhydrique; il donne pour produit résultant le dichlorhydrate $C^{20}H^{16}2HCl$ sans signaler la formation du chlorhydrate $2(C^{20}H^{18}O^{2})HCl$. ), lui donnait non-seulement sa formule exacte, mais il faisait un rapprochement très juste entre le corps oxygéné qu'il trouvait dans le niaouli et celui signalé par Schmidl et différents auteurs dans l'essence de cajeput. En parlant de ce corps, il dit: « Nous avons examiné quelques-unes de ses propriétés et nous avons pu constater qu'elles étaient les mêmes que celles indiquées par le corps constituant la plus grande partie de l'essence de cajeput, le monohydrate de cajeputène $C^{20}H^{18}O^{2}$. » Opinion absolument juste et que je généralise dans mes conclusions qui résument l'examen que j'ai fait d'un assez grand nombre d'essences de myrtacées.

Le même auteur a signalé des eaux acides dans la distillation de l'essence de Niaouli; il y a vu l'essence acétique, mais il en attribue l'origine à une oxydation de l'essence.

Je ne partage pas cette opinion et j'indique plus loin l'origine certaine de cet acide acétique

(1) École de Pharmacie de Paris Thèse 1874.

En un mot, en résumant les travaux de mes devanciers, j'y constate la même lacune que pour l'essence d'Eucalyptus ; tous les expérimentateurs n'ont porté leur attention que sur un produit, le terpane, qui forme, il est vrai, la plus grande partie de la masse, laissant de côté les corps auxquels il se trouve associé, et n'établissant pas la fonction chimique de ce corps.

J'ai donc repris cette étude & me suis attaché à suivre une marche qui me permît de découvrir la majorité des corps, sinon tous, qui composent l'huile essentielle de cajeput.

Mon travail montre combien est grande la quantité de corps qui entrent dans la constitution de cette huile. J'y signale en particulier un carbure térébenthénique et un alcool monoatomique, le terpilénol, corps qui jusqu'ici n'avait été trouvé à l'état naturel.

# Chapitre I.

L'essence de cajeput qui va faire l'objet de cette étude était d'origine certaine. Elle avait été app des Moluques à M. A. Bouchardat par un offici de marine qui avait assisté à sa distillation.

On peut donc considérer les résultats qui vont suivre comme rigoureusement exacts ; aucun mélange ni falsification n'étant venu modifier la matière prem

L'essence brute est verte, peu foncée, possède un odeur pénétrante peu agréable, qui tient à des causes multiples, comme je l'établirai plus loin.

Sa densité à 0° est :

| | |
|---|---|
| Poids du produit | 9, 9240 |
| " d'eau | 10, 624 |
| d'où l'on tire $D_0$ = | 0, 934 |

Examinée à la lumière polarisée sous une épaisseur de 10 centimètres, elle dévie de 2° à gauche le plan de polarisation.

Soumise à un froid de − 50° produit par l'évaporation rapide du chlorure de méthyle, elle se prend en une masse de cristaux qui disparaissent vers − 10°.

Cinq cent soixante grammes de cette huile essentielle furent distillés à la distillation normale jusqu'à 180°, puis au delà de cette température, sous pression réduite de 4 centimètres de mercure.

La distillation commence vers 90° et jusqu'à 170°, il ne passe que des fractions insignifiantes & ce n'est que vers (174-178) que l'on observe la fraction maxima.

De 90° à 125°, la quantité de liquide distillé est faible; l'odeur d'aldéhyde valérianique y domine. Ne pouvant espérer séparer les produits qui composent cette fraction par la distillation fractionnée, je l'ai traitée par le bisulfite de soude. La presque totalité se prend en masse cristalline. Les cristaux séparés de l'eau mère et séchés, puis traités par le carbonate de soude abandonnent un liquide qui possède toutes les propriétés de l'aldéhyde valérianique. Je ne crois pas que cet aldéhyde soit seul; il est probablement accompagné de l'aldéhyde butyrique; je n'ai pu m'assurer du fait, car la quantité était trop faible pour essayer de séparer les aldéhydes, grâce à leurs points d'ébullition différents ainsi que je l'avais fait pour les portions analogues dans l'essence d'Eucalyptus.

Les fractions qui distillent de 125 à 165, bien que très minimes méritaient un examen attentif car je tenais à savoir si l'essence de cajéput contenait ou non un carbure térébenthénique.

En plus, dans les cours des rectifications, j'avais perçu l'odeur particulière d'essence d'amandes amères. Il y avait donc là deux points très intéressants à élucider, & c'est dans ce sens que j'ai dirigé

mes recherches.

Ces fractions furent donc réunies et traitées par bisulfite de soude afin de séparer l'aldéhyde. J'obtins en effet, une petite quantité de cristaux que je séparai et desséchai ensuite en les déposant sur un petit carreau de plâtre. Je les traitai ensuite par le carbonate de soude qui mit l'aldéhyde en liberté. L'odeur en est caractéristique, c'est celle d'amandes a[illegible]

Il existe donc dans l'essence de cajeput de l'a[illegible] déhyde benzylique, chose digne de remarque, car c'est la première fois que dans cette étude, je signale un corps appartenant à la série aromatique.

Les fractions à point d'ébullition plus élevé jusque vers 180° renferment aussi de petites quantités d'aldéhyde benzylique qui ont été extraites par le bisulfite de soude comme précédemment.

Il me restait donc encore à voir si cette huile essentielle renfermait un carbure térébenthénique. Dans cette hypothèse, c'était dans les liquides qui bouillaient de 130° à 165° et qui venaient d'être traités par le bisulfite de soude que devait se trouver le carbure (les térébenthènes bouillent en effet de 155 à 158°).

Ces liquides furent soigneusement lavés avec une lessive alcaline faible, puis, après décantation, soumis à la distillation fractionnée.

La distillation commence à 155 et est terminée à 180°; les portions les plus importantes bouillent de

155 à 165°. J'ai examiné à la lumière polarisée sous 10 centimètres d'épaisseur les deux fractions 155-160 et 160-165

155-160 $\alpha_D = -3°8'$

160-165 $\alpha_D = -3°28'$

Ces deux fractions étaient très peu considérables; cette circonstance rendait difficile la solution de la question.

J'ai traité alors cette petite quantité de produit par un courant de gaz chlorhydrique; le liquide passe au violet noir; la saturation une fois terminée, je le distillai sous pression réduite (4 cent. de mercure); il ne passe presque rien avant 110; de 110 à 115, distille la fraction principale. C'est sur elle que j'ai continué la série de mes expériences, la quantité était si faible que je ne pouvais espérer en extraire le composé chlorhydrique par la distillation; j'ai eu alors recours à une réfrigération énergique sous l'influence de laquelle le monochlorhydrate formé a cristallisé.

Je soumis donc cette fraction au froid produit par l'évaporation rapide du chlorure de méthyle. Comme je l'ai dit, des cristaux se formèrent, & tout en les maintenant à une basse température, je les essorai, grâce à un petit appareil qui est d'un usage très commode quand on est obligé d'opérer sur d'aussi faibles quantités. Il se compose d'un petit tube à gaz à deux branches inégales formant

entre elles un angle de 45° environ ; la plus courte des deux branches entre dans un bouchon percé d'un autre trou laissant le passage à un second tube de verre ; le bouchon ferme un petit récipient de grandeur appropriée dans lequel on fait aspiration en le mettant en communication avec une trompe par l'intermédiaire du petit tube dont j'ai parlé en dernier lieu. La grande branche du premier tube est garnie à son intérieur sur une longueur de 2 à 3 centimètres d'un tampon de coton et son extrémité est fermée par un petit morceau de toile serré autour d'un bourrelet terminal fait à cette intention.

L'appareil étant ainsi préparé, je fis plonger la grande branche dans le tube refroidi où se trouvait le monochlorhydrate cristallisé ; le vide étant fait, la petite quantité de liquide qui baignait les cristaux fut aspirée et vint se rendre dans le coton ; en mettant un temps suffisant et continuant à refroidir soigneusement, je réussis à séparer complètement les cristaux.

Ils sont constitués par du monochlorhydrate de térébenthène $C^{20}H^{16}HCl$ ; leur point de fusion est entre 126 et 128° ; le pouvoir rotatoire de ce composé est donné par les chiffres suivants :

Poids de matière $0^{gr},05$ Déviation observée $\alpha_D = -0°6'$

$v = 1$ $l = 0^m,05$

d'où l'on tire $[\alpha]_D = -4°$

Il existe donc bien dans l'essence de cajeput un carbure térébenthénique $C^{20}H^{16}$ lévogyre dont le pouvoir rotatoire est environ −5°. Il est à constater qu'il ne s'y trouve qu'en très faible quantité; c'est à lui que l'essence brute doit, en partie, sa faible déviation à gauche.

En continuant d'examiner les produits à mesure que leur point d'ébullition s'élève, on voit que jusqu'à 174° il ne distille que des portions minimes et qui sont des mélanges de carbure et de produit oxygéné à point d'ébullition supérieur dont je vais parler.

Enfin, à 174-178°, on rencontre une fraction maximum. Cette fraction est constituée par du cajeputol corps que Schmidl (1) d'abord, puis Robinet (2) ensuite, considéraient comme du monohydrate de cajeputène $C^{20}H^{18}O^{2}$.

Je laisserai de côté la dénomination inexacte de monohydrate de cajeputène pour désigner ce corps dont le nom plus spécial de cajeputol ou mieux encore de terpane du cajeput.

Pour extraire le cajeputol de ces fractions, j'ai agi de même que pour l'eucalyptol; en un mot, le procédé que j'indique pour l'extraction et la purification du terpane de l'essence d'Eucalyptus s'applique en entier à l'extraction du cajeputol.

(1) Répertoire de chimie pure 1861 p. 234

(2) Robinet. Recherches sur le Niaouli. Ecole de Pharmacie 1874.

Le cajéputol ou terpane du cajeput est identiq[ue]
à l'eucalyptol et au terpane extrait par M. Boucha[r]
dat & par moi du terpinol de List et par suite
d'origine artificielle. Ses propriétés organoleptiques, se[s]
propriétés chimiques sont semblables: traité par l'acide
chlorhydrique gazeux, il donne le même composé :
$2(C^{20}H^{18}O^{2})HCl$ si l'on opère avec les précautions que
j'indique pour l'eucalyptol.

J'ai du reste confirmé l'identité complète du cor[ps]
avec le terpane de l'eucalyptol par une analyse qui m'[a]
fourni les résultats suivants:

| | |
|---|---|
| Poids de matière | 0,3500 |
| " d'eau | 0,356 |
| " d'acide carbonique | 0,9995 |

d'où l'on tire

| | | Calculé pour $C^{20}H^{18}O^{2}$ |
|---|---|---|
| C % | = 77,3 | C % = 77,9 |
| H % | = 11,6 | H % = 11,6 |
| O % | = 11,1 | O % = 10,5 |

La densité de vapeur du Cajeputol prise dans
la vapeur de toluidine vient confirmer ce résultat:

P = 0,0848
V = 86
h = 58
T = 196
H = 765

d'où l'on tire D = 5,26

La densité de vapeur théorique répondant à la formule $C^{20}H^{18}O^{2}$ est D = 5,33.

Il est donc bien établi que le corps qui forme la majeure partie (les 3/5 environ) de la masse de l'essence de cajeput est du terpane, identique à celui de l'eucalyptus, répondant comme lui exactement à la composition centésimale exprimée par la formule $C^{20}H^{18}O^{2}$.

Ainsi se termine l'examen des portions d'essence qui bouillent jusqu'à 178°, portions dans lesquelles j'ai montré l'existence de corps intéressants, aldéhydes divers appartenant à la série grasse & à la série aromatique, d'un carbure térébenthénique lévogyre, & enfin où j'ai constaté la présence du cajeputol qui avait été entrevu par différents expérimentateurs et particulièrement par Wallach qui l'a identifié avec le terpane de l'essence de semencontra ou Cinéol, sans qu'aucun en fixât la nature exacte.

# Chapitre II

## Étude des fractions à points d'ébullition supérieurs à 180°

Dans la distillation à l'air libre, j'avais perçu nettement l'odeur d'acide acétique, & j'avais, par conséquent, été conduit à penser que cette odeur provenait d'une décomposition partielle d'un des éléments de l'essence sous l'influence de la chaleur. J'ai alors pensé qu'il valait mieux continuer la distillation sous pression réduite (4 centim. de mercure).

Le produit se sépare alors en fractions peu importantes pour la plupart de 125 à 145° sans être cependant négligeables et c'est par elles que je commencerai cette seconde partie de mon étude.

Avant de leur faire subir aucun traitement, je les ai observées à la lumière polarisée ; elles m'ont donné des déviations que je consigne dans le tableau suivant :

| | | |
|---|---|---|
| 120 - 125 | $\alpha_D = + 0° 54'$ | $l = 0,05$ |
| 125 - 130 | $\alpha_D = + 1° 40'$ | " |
| 130 - 135 | $\alpha_D = + 1° 30'$ | " |
| 135 - 140 | $\alpha_D = + 0° 34'$ | " |
| 140 - 145 | $\alpha_D = - 0° 44'$ | " |

Les fractions (130-135) et (135-140) ont tout d'abord fixé mon attention, car leur point d'ébullition

est celui des acétates de terpilène que MM. G. Bouchardat & J. Lafont (1) ont formés synthétiquement.

Les densités de ces deux fractions sont 0,945 et 0,946, un peu inférieures par conséquent à celles trouvées par MM. G. Bouchardat & J. Lafont pour l'acétate de terpilène qui est de 0,9705.

La densité trouvée est plus voisine de celle des terpilénols qui est 0,950 environ.

Une analyse de la fraction (130-135) a donné les résultats suivants:

| | |
|---|---|
| Poids de matière | 0,3924 |
| " d'Eau | 0,4027 |
| " d'acide carbonique | 1,1305 |

d'où l'on tire la composition centésimale suivante:

$$C\% = 78,5$$
$$H\% = 11,4,$$
$$O\% = 10,1$$

la teneur en carbone se rapproche plus du terpilénol que de son acétate.

Je fus d'autant plus étonné que la faible densité de ces fractions et des résultats d'analyse obtenus, que j'étais persuadé devoir retrouver des éthers acétiques en assez grande quantité, attribuant le dégagement d'acide acétique dont j'ai parlé au commencement de ce chapitre à leur

(1) Action de l'acide acétique sur l'essence de térébenthine française et ses divers carbures isomériques. (Annales de physique et de chimie)

décomposition partielle.

Devant ces résultats, j'ai réuni les fractions bouillant de 125 à 150° sous 4 centimètres de mercure et les ai traitées en tubes scellés par la potasse alcoolique à 100°.

Après 8 heures de chauffe, j'ai ouvert les tubes et en ai traité le contenu par l'eau; cette addition précipite une huile que j'ai recueillie et les produits hydroalcooliques obtenus furent mis à part. C'est par leur examen que je terminerai l'étude de cette question.

La couche huileuse fut soigneusement lavée afin d'enlever les dernières traces d'alcali puis rectifiées dans le vide relatif sous 4 centimètres de mercure après quelques rectifications, les fractions ne varient plus en poids; elles sont presque nulles avant 125, deviennent maximo de 125-135 et redeviennent nulles au-delà de cette température.

J'ai particulièrement étudié les fractions (125-130) (130-135).

Je refroidis ces fractions qui étaient de consistance visqueuse et quand toute la masse du liquide fut suffisamment froide, j'y laissai tomber une trace d'un monohydrate cristallisé; le terpilénol de la caoutchine $C^{20}H^{18}O^{2}$; aussitôt, la masse entière se prit en cristaux.

J'étais donc déjà renseigné sur la nature du corps obtenu et je pouvais le considérer comme du terpilénol

la cristallisation particulière de ce genre de composés étant un des meilleurs caractères que l'on puisse invoquer pour démontrer leur existence & leur pureté. Mais j'ai tenu à faire les différentes expériences qui pouvaient m'éclairer complètement sur la nature du corps cristallisé que j'avais préparé.

Son analyse m'a donné les résultats suivants :

| | |
|---|---|
| Poids de matière | 0,3059 |
| " d'eau | 0,2734 |
| " d'acide carbonique | 0,8843 |

d'où l'on tire la composition centésimale suivante :

| | | Calculé pour $C^{20}H^{18}O^{2}$ | |
|---|---|---|---|
| C % | 78.8 | C % | 77.9 |
| H % | 9.9 | H % | 11,6 |

La densité est de $D_0$ = 0,945

| | |
|---|---|
| Poids du produit | 10,048 |
| " d'eau | 10,624. |

La densité de vapeur a été prise dans la vapeur de toluidine

| | |
|---|---|
| Poids de matière | = 0,916 |
| T | = 196 |
| H | = 750 |
| h | = 572 |
| V | = 101 |

d'où l'on tire D = 5,16

La densité théorique calculée est égale à 5,33.

Ce corps répond donc bien à la composition centésimale qu'exprime la formule $C^{20}H^{18}O^{2}$.

Pour mieux me fixer sur sa nature, j'en ai traité une partie par un courant de gaz chlorhydrique. Le liquide se colore très fortement en même temps qu'il se sépare de l'[illegible] le terme de la réaction est la transformation totale en dichlorhydrate de terpilène $C^{20}H^{16}2HCl$ ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^{20}H^{16}(H^{2}O^{2})(-) + 2HCl = C^{20}H^{16}(2HCl) + 2H^{2}O^{2}$$

Par la distillation sous pression réduite, j'ai obtenu du dichlorhydrate de terpilène cristallisé qui fond entre 48° et 49°.

J'ai fait le dosage du chlore dans ce composé

| | |
|---|---|
| Poids de matière employée | 0,210 |
| " chlorure d'argent | 0,287 |

d'où l'on tire $Cl\% = 33,8$, la quantité théorique calculée de chlore pour un dichlorhydrate $C^{20}H^{16}2HCl$ étant 33,9 %.

La composition ~~=~~ fournie par l'analyse, ~~la~~ densité de vapeur trouvée correspondent bien à la formule $C^{20}H^{18}O^{2}$; d'un autre côté, la densité de ce corps et la façon dont il se conduit vis-à-vis de l'acide chlorhydrique permettent de le ranger parmi les monohydrates de terpilène, alcools monoatomiques, désignés sous le nom générique de terpilénols par MM. Bouchardat et J. Lafont qui ont réalisé la synthèse d'un certain nombre d'entre eux. Ce terpilénol est inactif sur la lumière polarisée absolument comme le terpilénol du terpinol de List.

Ce point étant éclairci je passai à l'étude du liquide hydro-alcoolique dont j'ai indiqué la provenance.

Ce liquide fortement alcalin fut mis dans un appareil distillatoire pour en chasser l'alcool ; les 2/3 du liquide étant distillés, et jugeant ce résultat atteint, j'ajoutai au liquide restant une quantité suffisante d'acide sulfurique dilué jusqu'à saturation complète de l'alcali et je continuai à distiller, j'obtins des eaux acides que je séparai. Ces eaux acides furent saturées par l'eau de baryte et l'excès de baryte précipité à l'ébullition par un courant d'acide carbonique. La solution résultant qui contenait le sel de baryte dont je cherchais l'acide, fut évaporée au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, puis la petite quantité de cette solution concentrée fut traitée par l'acide sulfurique, on observe alors un abondant précipité de sulfate de baryte et en même temps, on perçoit l'odeur caractéristique d'acide acétique. Par la distillation, j'ai pu séparer l'acide acétique que j'avais mis ainsi en liberté et en extraire une petite quantité : 1 gramme à 1 gr 1/2 environ. J'ai pu préparer son éther éthylique que j'ai purifié par lavages à l'eau saturée de chlorure de sodium.

Dans ce traitement, j'ai donc isolé l'acide acétique, et j'ai constaté de plus qu'il existait seul.

La saponification par la potasse des produits bouillant de 120 à 135° a donc mis en évidence deux corps : un monohydrate de terpilène, un terpilénol $C^{20}H^{18}O^{2}$ et un acide, l'acide acétique.

En présence de ce résultat, on peut se demander si ces deux corps n'étaient pas totalement combinés à l'état d'éther de formule $C^{20}H^{16}(C^4H^4O^4)$ ou s'il existait une petite proportion de cet éther acétique du terpilénol mélangé à une plus grande quantité de terpilénol.

Je vais donner les raisons qui me poussent à me prononcer pour la seconde hypothèse d'une façon certaine.

En effet, si ces fractions eussent été constituées en majeure partie par de l'éther acétique du terpilénol, leur densités eussent été voisines de 0,9705. Or, j'ai montré page 53 qu'elles n'étaient pas supérieures à 0,946; d'un autre côté, la composition centésimale fournie par l'analyse de ces fractions avant traitement était de

Carbone % 78,5
Hydrogène % 11,4

la composition d'un acétate de terpilène correspond à

Carbone % 73,4
Hydrogène % 10,2;

la teneur en carbone est donc trop forte et se rapproche beaucoup plus de celle du terpilénol que de son acétate.

Si enfin ces fractions eussent été très riches en éther acétique, la saponification aurait donné une quantité assez notable d'acide acétique (36 gr. de produit traité étant considéré comme acétate auraient donné 11 gr $C^4H^4O^4$); or, je n'en ai obtenu qu'une faible quantité.

Je crois par conséquent qu'il n'y a pas à s'arrêter à la première hypothèse et les raisons mêmes qui me font la rejeter

me conduisirent à adopter la seconde.

Je conclus donc que ~~tous~~ les parties qui bouillent de 120 à 140° sous pression de 4 centimètres de mercure, sont constituées en moyenne partie par du terpilénol mêlé à une petite quantité de son éther acétique.

On pourrait objecter que l'action de la chaleur employée a décomposé ces éthers, puisque je dis moi-même avoir constaté un dégagement d'acide acétique, mais cette objection n'est pas sérieuse, car aussitôt cette constatation faite, j'ai interrompu la distillation à l'air libre pour la reprendre dans le vide; or, ainsi que l'ont montré MM. G. Bouchardat & J. Lafont, cet éther distille sous pression réduite sans éprouver de décomposition sensible. Il peut y avoir eu un commencement de décomposition, mais la destruction n'aurait pas été totale, et, d'autre part, les produits qu'elle fournit sont, non pas du terpilénol et de l'acide acétique, mais du terpilène $C^{20}H^{16}$ et de l'acide acétique.

Ces fractions de l'essence de cajeput sont donc formées par un mélange de terpilénol $C^{20}H^{18}O^{2}$ et d'éther acétique de cet alcool. Les points d'ébullition de ces deux corps se confondent presque, et cette circonstance rend la séparation impossible à effectuer par la rectification.

Si je me suis arrêté un peu longtemps sur ce sujet, c'est que la découverte de terpilénol que j'avais déjà faite dans l'essence d'Eucalyptus, mais sans pouvoir obtenir le corps assez pur pour le faire cristalliser, et j'en donne les

raisons, est un fait nouveau qui, à ma connaissance, n'avait jamais été signalé.

Ces recherches démontrent l'existence de ces terpilénols isomères des bornéols et de leurs éthers, non-seulement dans l'essence de cajeput, mais encore dans d'autres produits d'où l'on n'avait pu les extraire, ni même les caractériser.

Continuant l'étude de l'essence de cajeput, j'ai cherché à savoir quels étaient les éléments qui constituaient les fractions qui, dans le fractionnement sous 4 centimètres de mercure distillaient au delà de 150°.

Ces fractions réunies ont été traitées par la potasse alcoolique à 100°.

Par décomposition convenable des sels de potasse formés ~~et~~ transformation en sel de baryte et ~~traitement~~ par l'acide sulfurique, j'ai obtenu surtout de l'acide acétique accompagné de traces d'acides butyrique et valérianique. La faible quantité d'acide que j'ai isolé de ces fractions me permet de conclure qu'elles ne contiennent plus d'éthers qu'en proportion négligeable.

Les produits huileux sont constitués par des produits de polymérisation de la molécule ($C^{10}H^{8}$) des carbures camphéniques à équivalents de carbone très-élevés dont l'existence primitive dans l'essence n'est pas douteuse et que l'action de la chaleur a pu aussi, en partie, former de toutes pièces.

Il me reste à traiter une question qui, par elle-même ne présenterait pas une bien grande importance, si elle n'avait été l'objet de nombreuses opinions; c'est la coloration

vert de l'essence de cajeput.

Guibourt attribue cette coloration à du cuivre. Bavay (1) partage cette opinion, tout en admettant qu'une partie de résine verte qui recouvre toutes les parties de la plante qui produit l'essence passe à la distillation et peut intervenir dans la coloration.

Robinet (2) admet au contraire que la coloration verte n'est due qu'à cette résine volatile entraînée à la distillation et que la présence du cuivre signalée par différents observateurs est purement accidentelle; mon opinion est absolument différente.

La coloration de l'essence de cajeput est uniquement due à du cuivre, car tous les échantillons que j'ai examinés et dont je puis affirmer l'origine certaine étaient, par agitation avec la solution de ferro-cyanure de potassium complètement décolorés; or, la chlorophylle n'est pas touchée par ce réactif. Ce qui vient encore à l'appui de mon opinion, c'est que, dans toutes les rectifications, les produits obtenus étaient incolores, le cuivre s'accumulant dans les résidus et se trouvant même en partie réduit; or, s'il existait une résine verte volatile qui donnât à l'huile sa coloration, en admettant même que l'action de la chaleur la modifiât partiellement, une petite quantité serait passée à la distillation et eût coloré les portions dont le point d'ébullition coïncide avec le sien; et je n'ai rien observé de semblable. Les derniers résidus de

(1) Ecole de Pharmacie de Paris. Thèse 1869.
(2) id id 1874

distillation de l'essence de cajeput sont bien un peu colorés en bleu verdâtre, mais cette coloration s'obtient avec toutes les matières résineuses portées à haute température et n'est due qu'à des phénomènes de décomposition; cette coloration n'a rien de commun avec la présence du cuivre et peut s'obtenir avec de l'essence de cajeput décolorée au préalable et privée de cuivre.

Ayant donc constaté du cuivre en proportion notable et pour les raisons que je donne plus haut, je conclus que l'essence de cajeput doit sa coloration à ce métal, à l'exclusion de toute autre cause. La présence du cuivre s'explique facilement par la présence de composés acétiques dans l'essence; la chaleur employée dans la préparation met facilement de l'acide acétique en liberté qui attaque le cuivre des appareils pour former de l'acétate cuivreux qui est volatil.

Monsieur le Professeur G. Planchon, Directeur de l'École supérieure de Pharmacie de Paris, a bien voulu me confier deux échantillons ayant appartenu à Guibourt, je les ai examinés et je résume dans un tableau l'examen que j'en ai fait. Je désigne par la lettre A l'essence dont j'ai fait l'analyse complète et qui fait l'objet de la seconde partie de mon travail; par la lettre B, le premier échantillon de Guibourt et par la lettre C le deuxième qui porte comme origine cette désignation: « Essence de cajeput puisée dans les magasins de la Cie des Indes, en 1817. »

| | Odeur | Couleur verte | Action du froid produit par chlorure de méthyle | Densité | Déviation $L = 1$ décimètre |
|---|---|---|---|---|---|
| Essence de cajeput A | pénétrante | Cuivre | cristallise très facilement | 0,934 | $\alpha_D = -2°$ |
| B | id | id | id | 0,929 | $\alpha_D = -3°12'$ |
| C | id. | id | id | 0,923 | $\alpha_D = -2°32'$ |

Tous les échantillons examinés sont donc bien identiques; les quelques propriétés générales que j'ai pu constater leur sont communes et permettent de se faire une idée de la pureté des produits et de leur identité.

# Conclusions.

Je résume comme je l'ai déjà fait pour l'essence d'Eucalyptus les divers résultats exposés avec détails dans l'étude précédente de l'huile essentielle de cajeput pour en donner la composition. Cette essence est composée par :

1° Une petite quantité d'aldéhydes d'alcools inférieurs, les aldéhydes butyriques et valérianiques surtout.

2° De l'aldéhyde benzylique, accompagné de ses homologues, selon toute probabilité.

3° Un carbure térébenthénique lévogyre qui donne à l'essence au moins en grande partie sa déviation à gauche.

(Ce carbure n'existe qu'en très-petite quantité, ainsi que je l'ai montré page 49 )

4° Un terpane, anhydride de la terpine, identique à l'eucalyptol, et inactif comme lui, le cajeputol $C^{20}H^{18}O^2$ entrant pour les 3/5 environ dans la masse totale de l'essence ;

5° Un terpinol inactif monohydraté $C^{20}H^{18}O^2$, à fonction alcoolique, que j'ai obtenu cristallisé ;

6° Des éthers de cet alcool, éther acétique surtout, accompagnés par de faibles quantités d'éthers butyriques et valérianiques.

7° Des carbures à équivalents de carbone élevé, des polymères de la molécule ($C^{10}H^8$, plus ou moins mélangés de matières résinifiées.

# Essence de Niaouli

Je n'ai eu à ma disposition que de faibles quantités de cette essence, aussi je n'en donnerai pas une étude aussi complète.

L'essence brute était incolore, parfaitement limpide, se présentant sous la forme d'un liquide très-mobile dont l'odeur est celle du terpane, c'est-à-dire intermédiaire entre le camphre & la menthe.

Sa densité prise à 0 est donnée par les chiffres suivants :

| | | |
|---|---|---|
| Poids du produit à 0 | | 1,6093 |
| d'eau | | 1,6986 |
| d'où l'on tire | $D_0$ | 0,940. |

Observée à la lumière polarisée, j'ai constaté qu'elle était inactive.

Refroidie dans un bain de chlorure de méthyle, elle cristallise facilement.

J'ai suivi la même méthode d'analyse que pour les autres essences que j'ai étudiées; je veux dire que j'ai employé la distillation fractionnée, 1° à la pression normale jusqu'à 185°; 2° sous pression réduite au-delà de ce point.

Voici comment se fractionne cette essence; je mets en regard de chaque fraction les déviations obtenues à la lumière polarisée :

# Distillation à la pression normale.

| | | |
|---|---|---|
| 170 - 175 | $\alpha_D$ = + 5° | L = 1 décim. |
| 175 - 180 | + 1° 40' | |
| 180 - 185 | + 1° 20' | |

# Distillation sous pression de 4 Cent. de Mercure

| | | |
|---|---|---|
| 90 - 100 | $\alpha_D$ = − 1° 28' | L = 1 décim. |
| 100 - 110 | − 2° | |
| 110 - 130 | − 2° 16' | |

il passe d'autres fractions jusqu'à 170; mais elles sont si colorées et en si petites quantités qu'il ne m'a pas été possible de les examiner à la lumière polarisée.

Les premières portions du fractionnement à l'air libre représentent la presque totalité de l'essence. Elles sont constituées par du terpane, identique à ceux de différentes origines que j'ai extraits d'autres essences. Le mode d'extraction est le même et on obtient même plus facilement & plus rapidement un produit pur qu'en partant de l'essence d'Eucalyptus par exemple. Ce fait s'explique par l'absence d'aldéhydes, du moins dans l'échantillon dont je me suis occupé.

On remarque cependant que ce terpane possède une déviation à droite; la cause doit en être la même que pour celui de l'Eucalyptus; il se trouve très certainement dans l'essence de Niaouli un carbure dextrogyre, probablement térébenthénique, bouillant plus bas à 177° qui communique sa déviation au terpane auquel il est associé.

Par le mode de purification que j'ai indiqué pour l'eucalyptol, on obtient facilement le terpane du Niaouli pur qui, alors, est, comme tous les autres, à quelques espèces qu'ils appartiennent, dépourvu de pouvoir rotatoire.

Les produits à points d'ébullition supérieurs à 185° qui ont été distillés sous pression réduite sont légèrement visqueux et doivent renfermer du terpilénol en même temps que de l'éther acétique de cet alcool, absolument comme les autres essences de myrtacées que j'ai étudiées; ce qui me confirme dans cette opinion, c'est le dégagement d'acide acétique dont parle Robinet dans son travail, acide acétique qui provient de l'action de la chaleur sur cet éther, action qui, je l'ai déjà dit, décompose partiellement ce corps, comme l'ont montré MM. Bouchardat & Lafont pour tous les acétates de terpilénols.

Au delà de 175° (sous 4 cent. de mercure), j'ai eu résidu épais très-vraisemblablement composé de polymères & de produits résinifiés, ainsi que je le signale dans l'essence d'Eucalyptus & l'essence de cajeput.

Je ferai ~~terminer~~ remarquer, en terminant ce court aperçu sur l'essence de Niaouli, qu'elle n'est pas naturellement inactive sur la lumière polarisée, mais simplement par compensation, on voit en effet qu'elle renferme des produits dextrogyres & des produits lévogyres qui doivent se trouver en proportion telle que le pouvoir rotatoire du mélange se trouve aboli.

J'ai examiné quelques échantillons d'essence de Niaouli de diverses provenances ; je crois utile de résumer dans un tableau les résultats de quelques-unes de ces observations.

| | Odeur | Couleur | Déviation | Densité | action du froid |
|---|---|---|---|---|---|
| Essence de Niaouli A | agréable camphrée | incolore | $\alpha_D = 0$ | 0,948 | cristallise |
| " " " B | id | légèrᵗ jaune | = 0 | 0,980 | id |
| " " " C | id | incolore | = 0 | 0,940 | id. |

L'échantillon B n'est pas absolument identique aux autres ; il est plus ancien et s'est légèrement résinifié ; il s'est un peu coloré & sa densité s'est trouvée augmentée par l'oxydation.

Bien que tous les échantillons d'essence de Niaouli que j'ai examinés soient inactifs sur la lumière polarisée, il ne serait pas impossible, puisque l'absence de pouvoir rotatoire résulte d'un mélange de corps optiquement actifs & de sens différents, de rencontrer des essences de Niaouli, soit faiblement dextrogyres, soit faiblement lévogyres.

Ce qui paraît caractériser cette essence, c'est la présence d'un carbure térébenthénique dextrogyre analogue à celui que j'ai constaté dans l'essence d'Eucalyptus globulus.

# Essence de Myrte.

Cette essence dont j'ai fait une étude succincte (n'en ayant à ma disposition qu'une petite quantité) me permet de généraliser encore tout ce que j'ai déjà dit au sujet des autres essences fournies par les myrtacées.

Easer a fait un travail sur l'essence de Myrtus pimenta; cette essence possède des propriétés absolument différentes de celles du myrte commun que j'ai examiné (1) et dont je donne les résultats;

Sa couleur est jaune foncé: l'odeur n'est pas désagréable; le bisulfite de soude n'y décèle pas d'aldéhydes. . .

Sa déviation pour une épaisseur de 10 centimètres est de 23° 36' à droite.

Soumise à l'action du froid, elle cristallise à − 5°:

Distillée à la pression normale, une certaine quantité passe à (154°-155°); cette fraction carburique possède une déviation de + 37° 28', et bout à la même température que les terebenthènes

Vers 170-175 distille la portion principale qui est formée par du myrtol ou terpane du myrte qui possède toutes les propriétés dont j'ai traité en détail au sujet du terpane de l'essence d'Eucalyptus. J'ajouterai que le mode d'extraction de ce terpane est le même que pour l'eucalyptol, le cajéputol, etc .....

La composition de l'essence de myrte se rapproche donc beaucoup de celle des autres essences de myrtacées. Elle renferme comme la majeure partie d'entre elles

(1) Easer. Annalen der Chem. und. Pharm. Tome I - 131 277

un carbure térébenthénique dextrogyre bouillant vers 157° doué de pouvoir rotatoire, & enfin le terpane qui y existe dans les mêmes proportions que dans les essences de myrtacées déjà étudiées à l'exception toutefois des essences d'Eucalyptus victoriae et Gonioocalyx, qui sont pauvres en produit oxygéné comme je l'ai dit plus haut.

Gladstone qui a aussi étudié l'essence de myrte commun (1) rapporte un fait important ; il a constaté un dégagement d'hydrogène sulfuré dans les résidus de la distillation.

Cette observation permet de faire encore un rapprochement entre cette essence et celle d'Eucalyptus, dans laquelle j'ai signalé un composé sulfuré.

(1) Gladstone. Of the chemical Society. 2e Série T. II. Page I.

# Conclusions générales.



Je crois utile de jeter un coup d'oeil d'ensemble sur ce travail, et de réunir les conclusions particulières à chaque essence pour en tirer des déductions générales qui découlent naturellement des faits acquis.

J'ai étudié un certain nombre d'essences de myrtacées appartenant à divers genres: eucalyptus, melaleuca, angophora et myrtus, toutes se ressemblent complètement; leurs parties constituantes sont les mêmes. je n'ai qu'une exception à signaler; elle existe dans l'huile essentielle de l'Eucalyptus victoriae.

Le produit principal que l'on rencontre d'une façon constante dans ces essences est le terpane. Ce corps est très répandu dans la nature et je pense que les études ultérieures montreront qu'il existe dans un grand nombre d'huiles essentielles fournies par des plantes appartenant à des familles botaniques très-différentes.

Dans un travail récent, M. G. Bouchardat et moi le signalions dans une essence fournie par une Labiée, l'essence d'aspic.

Weber l'a trouvé dans l'essence de romarin. Wallach a démontré son identité avec le corps oxygéné, le cynéol, que l'on peut extraire de l'essence de semen contra.

De même Gladstone a extrait le cajeputol de l'essence d'Eucalyptus oleosa, et des essences de Melaleuca

72

cruciifolia et Linariifolia, que je n'ai pu examiner.

Wrigt, Schmidl l'ont isolé de l'essence de cajeput, et Robinet de l'essence de Niaouli.

Le terpane se rencontre donc en proportion notable dans un certain nombre d'essences fournies par trois familles botaniques bien distinctes, les myrtacées, les labiées et les composées.

Nous avons montré, M. G. Bouchardat et moi qu'on peut le former synthétiquement en partant de la terpine dont il constitue pour nous l'anhydride. Ce point complète l'histoire de ce corps en nous donnant des indications précieuses sur sa nature chimique.

Je dois faire remarquer que tous ces terpanes, qu'ils aient pour origine l'Eucalyptus, le Cajeput, le Niaouli, le Myrte ou toute autre, possèdent des propriétés identiques dont une des plus saillantes et des plus faciles à constater, en dehors de la cristallisation, est l'absence de **pouvoir rotatoire**. Toutes les essences de myrtacées renferment une forte proportion de terpane 50% environ; seules, les essences d'Eucalyptus victoriæ et d'Eucalyptus gomiscalyx n'en renferment que peu, surtout celle d'Eucalyptus victoriæ qui n'en contient que des traces.

Je donne un procédé d'extraction de la terpane, qui s'applique à toutes les essences qui le renferment abondamment. Ce procédé est commode, simple et permet de l'obtenir complètement pur, par conséquent, propre à tous les usages médicaux.

J'ai de plus montré que toutes les essences de myrtacées

contiennent un carbure térébenthénique bouillant vers 157°, tantôt lévogyre, tantôt dextrogyre. Je me suis particulièrement attaché à l'étude des carbures térébenthéniques de l'essence d'Eucalyptus et de cajeput; je les ai isolés et ai préparé leurs dérivés.

Seule l'essence d'Eucalyptus victoriae contient un carbure terpilénique lévogyre $C^{20}H^{16}$ bouillant à 178°; voisin par conséquent, du Citrène et qui, traité par l'acide chlorhydrique, m'a fourni le dichlorhydrate cristallisé $C^{20}H^{16}2HCl$.

J'ai constaté également la grande diffusion des aldéhydes dans ces essences qui toutes, sauf celle de l'Eucalyptus goniocalyx m'ont donné la combinaison cristalline avec le bisulfite de soude. J'ai pu isoler & caractériser les aldéhydes butyrique et valérianique dans les essences d'Eucalyptus globulus, robusta et amygdalina et celle de Cajeput, mais tandis que les premières ne renferment que des aldéhydes de la série grasse, la seconde possède en plus un aldéhyde de la série aromatique, l'aldéhyde benzylique.

J'ai pu également caractériser un composé qui paraît commun à la plupart des essences de myrtacées, le terpilénol. Le monohydrate $C^{20}H^{18}O^{2}$, inactif sur la lumière polarisée identique à celui que nous avons obtenu cristallisé M. G. Bouchardat & moi dans notre étude sur le terpinol de List et dont MM. G. Bouchardat & Lafont ont établi la fonction alcoolique en préparant son éther acétique, n'avait pas été signalé dans ces essences,

naturelle. C'est à peine si l'on avait entrevu dans certaines essences des corps oxygénés isomères du bornéol, corps qui n'avaient pas été obtenus assez purs pour les faire cristalliser & en étudier toutes les propriétés. C'est à ce groupe de composés que je crois devoir rattacher l'hydrate trouvé par M. Wigt dans l'essence de citron et beaucoup d'autres corps qui ont été aperçus par différents expérimentateurs et qui bouillent vers 220°.

Ce terpilénol existe dans l'essence d'eucalyptus où il se trouve mélangé à des impuretés que l'analyse décèle à peine, bien qu'elles suffisent à empêcher sa cristallisation.

Dans l'essence de cajéput, ce terpilénol peut être plus facilement mis en évidence et j'ai pu l'obtenir assez pur pour le faire cristalliser, ce qui en établit complètement la nature. La constatation de ce produit dans les essences est un point nouveau; je suis convaincu qu'il doit exister dans un grand nombre d'entre elles, soit libre, soit combiné aux acides organiques au même titre que son isomère le Bornéol.

Je terminerai en disant que si les essais faits en thérapeutique sur l'Eucalyptol ou terpane donnent des résultats qui lui assignent une place sérieuse dans la liste des médicaments, il serait à mon avis plus avantageux de retirer ce corps de l'essence de Niaouli qui semble ne pas contenir d'aldéhydes & dont on l'obtiendrait par conséquent plus facilement pur. Le bas prix de cette essence serait encore un argument en faveur de cette opinion.

# Index bibliographique


Hartzer. Sur l'Eucalyptus globulus — Deutschen chemischen gesellschaft T. IX p. 314

Cloez — Sur l'Eucalyptol — Comptes rendus Académie des Sciences T. 70. p. 687.

Faust & Homeyer. — id — Deutschen chemischen gesellschaft T. VII. p. 63.

Oppenheim & Pfaff. — Sur l'eucalyptène — id id — T VII p. 625

Schmidl. — Sur l'essence de cajeput — Transactions of the royal Society Edimbourg. T 22 p. 360

Wright — id — Chemical News. T 29 p. 183.

Gladstone — Sur l'essence d'Eucalyptus amygdalina — Journal of the Chemical Society 2e Série. T. 2 p. I

id. — Sur l'Eucalyptus oleosa, Melaleuca ericifolia et linariifolia — id 2e Série T. 10 p. I

Schimmel — Sur l'Eucalyptol. — Journal Pharmacie Alsace-Lorraine 1887 — p. 83.

id — The pharmaceutical journal — 28 avril 1888.

Enser — Sur le Myrtus pimenta — Annalen der Chemie und Pharmacie T 131. p 277.

Kraut & Wahlforss — Sur l'essence de Semen contra — T. 28. p. 293.

Baray — École Supérieure de Pharmacie de Paris — Thèse 1869

Robinet — Sur le Niaouli — id id id 1874.

G. Bouchardat et J. Lafont. Action de l'acide acétique sur l'Essence de térébenthine française et sur divers carbures isomériques. Synthèse des Bornéols et de terpilénols. Ann. de Physique et de Chimie Tome . page

G. Bouchardat et R. Voiry. Sur le terpinol. Comptes rendus académie des Sciences tome CVI. 1888 page 663